

Розробка систем комплексної переробки молочної сировини у сироробній промисловості

М. В. Яцков, Н. М. Корчик, В. Ю. Беседюк

Для функціонування систем переробки молочної сировини в сироробній промисловості як комплексних пропонується розглядати основні концепції синтезу виробничих систем. З метою реалізації концепції мінімізації відходів запропоновано розділяти стічні води виробництв на потоки за концентрацією та за значеннями основних параметрів, а також забезпечити підсирну сироватку від потрапляння на очисні споруди та направляти її на утилізацію. Проаналізовано можливості реалізації концепцій глибини переробки сировини в цільовий продукт, а також повноти використання сировини та допоміжних матеріалів. Для такого аналізу проведено експериментальні дослідження з добування білкових згустків та регулювання буферної ємності дитячих молочних продуктів із використанням підсирної сироватки. Результати досліджень свідчать про недостатній ефект вилучення білкового згустка з сироватки (5–50 %) поєднанням теплових та хімічних процесів. Встановлено, що вагомий вплив на результати можуть мати окисно-відновні умови середовища за показником Eh у тісному зв'язку з параметром pH та розрахунковим значенням rH_2 . Встановлено, що забезпечення оптимальних умов функціонування молочнокислої мікрофлори у виробництві м'яких сирів можливе регулюванням показника Eh завдяки внесенню молочної сироватки з $pH=4,4-4,6$ одиниць, $Eh \leq -0,1$ В. Сироватка вноситься на стадії заквашування молочної сировини, що створює оптимальні умови утворення згустка до досягнення rH_2 в межах від -5 до -7 та підвищує вихід продукту на 1,5–7 %. Результати експериментальних досліджень вказують на високий потенціал використання знесоленої іонним обміном сироватки для зниження буферної ємності за кислотністю та регулювання окисно-відновних умов дитячих молочних сумішей до досягнення $rH_2=15,5-15,9$. Проведені дослідження є основою для подальшої розробки систем комплексної переробки молочної сировини у сироробній галузі.

Ключові слова: молочна сироватка, білковий згусток, окисно-відновні умови, буферна ємність, pH , Eh , rH_2 .

1. Вступ

Виробництву різних видів сирів необхідна особлива увага через велику кількість молочних підприємств, молочної сировини та відходів, що утворюються.

Процеси виробництва сиру, зокрема м'яких сирів, можуть включати три основні технологічні підсистеми: підготовка молочної сировини, добування білкового згустка та очищення відходів. Основним виробничим відходом є молочна сироватка, яка може складати більше 90 % загальних стоків стічних вод. Зазвичай сироватка змішується з промивною водою з обладнання та надходить

на очисні споруди, що призводить до втрати цінних компонентів, порушення роботи очисних споруд та подальшого забруднення навколишнього середовища. Сироватка є біологічно активною рідиною і основним джерелом сироваткового білка та містить цінні для людського організму компоненти: лактозу, молочні жири, білки, мінеральні солі, імуноглобуліни, лактоферин та лактопероксидазу. Це робить дану сировину цінним матеріалом для подальшої переробки.

Тому актуальним стає питання розробки систем комплексної переробки молочної сировини в сироробній промисловості, які забезпечуватимуть повне використання цінних компонентів, зменшення кількості відходів та їх ефективне очищення.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

З метою забезпечення функціонування систем переробки молочної сировини у сироробній промисловості як комплексних пропонується розглядати основні концепції синтезу виробничих систем: глибина переробки сировини в цільовий продукт; повнота використання сировини та допоміжних матеріалів; мінімізація відходів [1].

Глибина переробки сировини в цільовий продукт. Усю сирну продукцію можна розділити за способом отримання згустка: кислотна коагуляція, сичужна коагуляція, кислотно-сичужна коагуляція. Також існує поділ за типом отриманого згустка: тверді/напівтверді з високою або низькою температурою другого нагрівання, м'які та розсільні, що мають відображення у відповідних технологіях [2–5]. Зміна значень технологічних параметрів, зокрема дози молокозгортаючого ферменту та молочнокислих заквасок, температури, міри подрібнення згустка, а також зміна типу культур у заквасці забезпечують широкий асортимент продукції [6, 7]. Однак недоліком таких технологій можна вважати обмежений перелік технологічних параметрів контролю, що обумовлює виникнення нерегульованих факторів впливу на якісний та кількісний вихід продукту.

Для виробництва усіх типів сирів критичною точкою є підсистема добування білкового згустка, яка визначає не тільки якість та кількість отриманого продукту, але також і кількість рідких відходів, зокрема молочної сироватки та промивних стічних вод. Характеристикою підсистеми є те, що на кожній стадії утворення білкового згустка параметром контролю є показник рН. Даний параметр характеризує кислотно-основну рівновагу дисперсних, фазових структурних перетворень білків у комплекси з фосфатом [8, 9] і є тісно пов'язаним з окисно-відновною рівновагою середовища (показник Eh). Однак цей зв'язок не має відображення у розглянутих технологіях в площині технологічних параметрів контролю. Показник Eh є одним з визначальних для якості сирної продукції [6, 10]. Більше того, закваски молочнокислих стрептококів, що використовуються у виробництві молочно-білкової продукції є анаеробами, які є чутливими до значень Eh та не можуть розвиватись при значеннях даного параметра вище певного рівня [11]. Як наслідок, відсутність контролю та регулювання даного параметру може створювати труднощі для забезпечення оптимальних умов утворення згустка та оперативного коригування виявлених порушень технологічного процесу.

Таким чином, досягнення максимальних рівнів глибини переробки сировини в цільовий продукт ускладнюється, що може призвести до зменшення виходу продукту та його якості. Це окреслює необхідність встановлення зв'язку між Eh та pH на кожній стадії добування білкового згустка, визначення оптимальних значень та дослідження можливих шляхів регулювання даних показників.

Повнота використання сировини і допоміжних матеріалів. З метою реалізації даної концепції на молочних виробництвах здійснюється переробка молочної сироватки як основного відходу, яку можна представити у вигляді системи, яка складається з наступних блоків: утилізація, циклічне використання, комбінування виробництв.

Утилізація сироватки. Виробництва лактози та лактулози, сироваткових напоїв, сухої сироватки та комбінованих молочно-жирових сухих концентратів із сироватки є широко поширеними. Зазвичай виробничі процеси включають в себе комплексні технології з використанням термообробки, фільтрування різних рівнів, електродіалізу, випаровування, дистиляції, гідролізу, реагентної обробки, згущування, внесення наповнювача, тощо [12–14]. Однак найбільш поширеним способом утилізації сироватки є виробництво білкової продукції. Виділяють кілька основних груп: сироватко-білковий концентрат (білковий вміст 65–70 %); сироватко-білковий ізолят (білковий вміст >90 %); сироватко-білковий гідролізат (білковий вміст 70–80 %); індивідуальні білкові фракції. У виробництві білкової продукції широко використовують термообробку, реагентне регулювання, мембранні технології фільтрування різних рівнів, електродіаліз, іонний обмін тощо [15, 16]. Варто зауважити, що усі наведені технології утилізації сироватки передбачають її переробку як вторинної сировини в інших виробничих процесах та галузях харчової промисловості. З огляду на те, що молочна сироватка є досить нестабільною речовиною, яка змінює свої характеристики під дією факторів часу та температури зберігання, виникає ряд супутніх проблем, зокрема у сфері логістики.

Циклічне використання. Сироватка може бути використана для покращення якості та кількості продукції у виробництвах сирів та молочно-білкових продуктів. Сироватка додається до молока як додаткове джерело білкових утворень на стадії пастеризації, а далі у складі сировинної суміші проходить весь технологічний процес. Сироватко-білковий концентрат також використовують таким чином, зокрема може бути введений на різних стадіях процесу [16]. Однак така практика не є поширеною з огляду на недостатню кількість проведених досліджень та впроваджених технологій. Критичними аспектами є властивості та тип сироватки, яку можна використовувати з даною метою, а також вибір оптимальної стадії технологічного процесу для внесення сироватки. Потенціал даного блоку нерозкритий повноцінно і потребує подальших досліджень.

Комбінування виробництв. Сироватка може бути використана як сировина також і в інших галузях виробництва. Сироватковий пармеат використовується як заміник технологічної води у виробництві етилового спирту, зокрема на стадії ферментації [17, 18]. Молочна сироватка була внесена до списку основних дозволених речовин у сільському господарстві як гербіцид при вирощуванні огірків та кабачків для захисту від борошнистої роси [19]. Більше того, сиро-

ватка багата на α -лактоальбумінну білкову фракцію, що обумовлює її широке використання у виробництві дитячих молочних продуктів з метою корекції білкового складу коров'ячого молока та наближення його за властивостями до материнського. Технології в даному блоці переробки сироватки мають ті ж самі виклики, що і в блоці утилізації. Важливо також підкреслити проблемність забезпечення відповідності молочної сироватки регламентованим нормам для використання у наведених виробничих процесах, з огляду на її нестабільність. Це обумовлює можливість використання тільки певних типів сироватки, з під окремими видами сирної продукції.

Таким чином, більшість поширених технологій переробки молочної сироватки передбачають її використання в інших технологічних процесах молочного виробництва, або ж у виробництвах інших галузей. Блок циклічного використання на сьогодні не отримав широко застосування, що окреслює актуальність досліджень щодо його розвитку, зокрема у напрямку використання молочної сироватки з метою організації замкнутого виробництва.

Мінімізація відходів. Стічні води – це основний рідкий відхід виробництва, який надходить після миття обладнання та апаратів, а також в результаті здійснення технологічного процесу. Домішки стічних вод сироробної галузі поділяють за хімічним складом та походженням на три основні групи: органічні живі та неживі, неорганічні.

Присутність живих органічних домішок у стічних водах пов'язана з можливою присутністю у сирому молоці вегетативних патогенів, зокрема це бактерії *Campylobacter*, *Enterobacter sakazakii*, *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Listeria monocytogenes* тощо. Організми формують стійкі біоплівки на ємкостях та обладнанні молокозаводів, звідки і потрапляють в сировину та стоки. У молочній сироватці багато молочно-кислих бактерій, які використовуються при бродінні – *Streptococcus lactis*, палички роду *Lactobacillus* *Leuconostoc*. Живі органічні домішки також можуть потрапляти у стоки в процесі їх зберігання та постачання на очисні споруди [20, 21].

Близько 90 % домішок в стічних водах сироробних підприємств складають органічні неживі домішки: молочні жири, білки різних груп та цукор. Тому для стоків характерними є високі значення показників БСК та ХСК (в середньому 580–3000 мг/дм³) [22]. Хоча в літературних джерелах окреслюється значне органічне навантаження стоків сироробних підприємств, поза увагою лишається визначальна роль молочної сироватки в такому стані речей. Переважна більшість, як живих так і неживих органічних домішок, міститься саме у складі сироватки. Присутність сироватки у стоці значно впливає на показники БСК та ХСК, які можуть досягати і до 60000 мг/дм³. Це вказує на важливість вилучення сироватки зі стоку, або його розділення на окремі потоки. В стік також потрапляють органічні домішки в результаті миття обладнання, зокрема сурфактанти.

Неорганічні домішки. У технологічних процесах виробництва сирів застосовуються неорганічні коагулянти, зокрема CaCl_2 . З метою регулювання умов середовища на різних стадіях процесів використовують H_3PO_4 , HCl та H_2CO_3 для підкислення або ж NaOH та Ca(OH)_2 для підлуження. Для забезпечення високої якості продукції на різних стадіях можуть використовувати NaCl , Na_2CO_3

та H_2O_2 тощо. Залишкові концентрації цих сполук потрапляють у стічні води. Неорганічні домішки потрапляють в стік також і в результаті миття обладнання, зокрема KOH та NaOH , H_3PO_4 та HNO_3 , NaClO тощо.

У сфері поводження зі стоками сирзаводів є ряд проблем. Змінність концентрацій стічних вод не співставляється з проектною потужністю очисних споруд. Стоки не поділяються на потоки залежно від концентрацій домішок та значень основних параметрів, що в свою чергу може негативно впливати на стабільність роботи очисних споруд та знижувати рівень очищення. Не враховуються окисно-відновні умови середовища, що впливають на блок біологічного очищення через редокс-чутливість мікроорганізмів [23].

Доцільно розділяти стоки за концентрацією на концентровані (з високим вмістом сироватки та розсолу після витримки згустка) та слабкоконцентровані (після миття обладнання), за значеннями основних параметрів на потоки з кислотно-окислювальним та з лужно-відновлювальним середовищем тощо. Це дозволить індивідуально підбирати технологію для кожного потоку, яка забезпечить високу ефективність очищення, стабільність роботи споруд та знизить поточні витрати. Необхідно забезпечувати рециклінг осадів та елюатів, що утворюються в процесі очищення.

Необхідно забезпечити підсирну сироватку від потрапляння на очисні споруди разом із основним стоком, а натомість забезпечити її переробку як біологічно-активної рідини. Доцільним вважається провести експериментальні дослідження у кожному з трьох виділених блоків переробки підсирної сироватки, зокрема: утилізація, повторне використання, комбінування виробництв. Хоча переробка сироватки розглядається вище в контексті концепції повноти використання сировини, очікувані результати досліджень можуть бути екстрапольовані і для концепцій глибини переробки сировини та мінімізації відходів, враховуючи їх нерозривний зв'язок.

3. Мета та завдання дослідження

Метою роботи є дослідження можливостей реалізації основних концепцій синтезу виробничих систем, зокрема глибини переробки сировини в цільовий продукт, повноти використання сировини і допоміжних матеріалів та мінімізації відходів. Це дасть можливість отримати практичні результати, які стануть основою для подальшої розробки систем комплексної переробки молочної сировини у сироробній промисловості.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- провести експериментальні дослідження у блоці утилізації сироватки з добування сироватко-білкового згустка способом теплової та хімічної обробки з метою визначення ефекту вилучення білків та основних факторів впливу;
- провести експериментальні дослідження у блоці циклічного використання з добування молочно-білкового згустка із повторним використанням молочної сироватки як реагенту з метою визначення оптимальних умов добування білкового згустка та підвищення виходу продукції;
- провести експериментальні дослідження у блоці комбінування виробництв з визначення буферних властивостей коров'ячого та жіночого молока, а

також з наближення властивостей дитячих молочних сумішей до жіночого молока способом використання обробленої іонами молочної сироватки.

4. Матеріали та методи дослідження

На першому етапі щодо утилізації сироватки було проведено експериментальні дослідження з добування сироватко-білкового згустка способом теплової та хімічної обробки молочної сироватки з метою визначення ефекту вилучення білків. Використаний метод передбачає почергові стадії: нагрівання сироватки до 95 °С, витримку протягом 30 хвилин, перше внесення реагентів, охолодження суміші та розділення білкових утворень. Потім проводять друге внесення реагентів, друге нагрівання сироватки до 95 °С, витримку протягом 30 хвилин та кінцеве розділення білкових утворень після охолодження суміші. До визначених параметрів контролю відносяться: температура (t , °С), доза реагенту (V , ml), активна кислотність (рН, од), окисно-відновний потенціал (Eh , мВ), час обробки (τ , min) [24]. В експериментах було використано свіжу молочну сироватку після виробництва м'яких сирів і хімічні реагенти: HCl, Na₂CO₃, NaOH, Ca(OH)₂, CaCl₂, FeCl₃, Na₂HPO₄, CaO, Al₂O₃, H₃PO₄, а також доломіт та свіже молоко.

На другому етапі щодо циклічного використання було проведено експериментальні дослідження з добування молочно-білкового згустка із повторним використанням молочної сироватки як реагенту за двома схемами дослідження. Перша схема дослідження передбачає нормалізацію параметрів молока та заквашування за температури 30–32 °С з додаванням 3–5 % закваски та коагулянту з розрахунку 40 г препарату на 100 л молока. Через 3 години додають молочну сироватку в кількості 1–2 % від об'єму молочної суміші, через 6 годин – утворення та розділення білкового згустка. Друга схема дослідження передбачає нормалізацію параметрів молока та заквашування за температури 30–32 °С з додаванням 3–5 % закваски і молочної сироватки у кількості 1–2 % від об'єму молочної суміші. Через 5 годин утворюється згусток та проводиться його розділення. В експериментальних дослідженнях було використано свіже фермерське молоко, свіжу молочну сироватку після виробництва м'яких сирів, зокрема домашнього сиру, закваска молочнокислих стрептококів та розчин CaCl₂.

На третьому етапі щодо комбінування виробництв було проведено експериментальні дослідження з визначення редокс-буферності та буферної ємності за кислотністю коров'ячого та жіночого молока потенціометричним титруванням 1N розчином HCl та 1N розчином H₂SO₄. Було використано свіже фермерське коров'яче молоко та свіже жіноче молоко другого місяця лактації, 1N розчин HCl. Також було проведено дослідження зі зменшення буферної ємності та наближення властивостей дитячих молочних сумішей до жіночого молока введенням молочної сироватки попередньо знесоленої обробкою іонами. Обробка іонами здійснювалась статично протягом 20 хвилин з використанням іонітів у кількості 1 г/100 мл. Було використано свіжу молочну сироватку після виробництва м'яких сирів, дитячу молочну суміш «SMA», катіоніт Purolite NRW100R (Велика Британія), аніоніт Purolite A845 (Велика Британія).

На кожному з трьох етапів експериментальних досліджень здійснювалось електрометричне визначення рН та Eh середовища з використанням універсального йоніміру ЕВ-74.

Використаний на усіх етапах безрозмірний розрахунковий показник rH_2 поєднує значення Eh та рН і дозволяє регулювати окисно-відновні властивості молочної сировини незалежно від рН. Розраховується за формулою (1) [25]:

$$rH_2 = \frac{Eh}{0,029} + 2pH, \quad (1)$$

де Eh – окисно-відновний потенціал середовища, В; 0,029 – стала величина, за рН – водневий показник середовища, безрозмірний.

5. Результати досліджень в блоках переробки сироватки

5. 1. Блок утилізації сироватки

При добуванні сироватко-білкового згустка термічною та хімічною обробкою підсирної сироватки з метою визначення ефекту вилучення проводився контроль кислотно-лужних та окисно-відновних властивостей середовища відповідно до параметрів рН, Eh та rH_2 . Отримані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати досліджень добування сироватко-білкового згустка

№ з/п	Технологічна операція	рН	Eh , В	rH_2	Ефект вилучення білкового згустка, %	
					Очікуваний	Отриманий
1	Виключно теплова обробка	4,6	+0,16	14,7	20–34	Відсутній
2	Теплова обробка з додаванням кислот (НСІ)	4,1	+0,19	14,8	40	До 5
3	Теплова обробка з додаванням лужних агентів (Na_2CO_3 , $NaOH$, $Ca(OH)_2$)	11	+0,1	25,4	55	Відсутній
4	Теплова обробка з додаванням коагулянтів:					
4. 1	$CaCl_2$	4,15	+0,18	14,5	≤ 65	Відсутній
4. 2	Доломіт	6	-0,06	9,9	≤ 65	Відсутній
4. 3	Свіже молоко	4,3	+0,17	14,5	≤ 65	20
4. 4	Кисла сироватка	4,2	-0,07	6	≤ 65	20
4. 5	$Ca(OH)_2$	11	-0,08	19,2	≤ 65	50
4. 6	$FeCl_3$ (після залуження)	5,5	+0,05	12,7	≤ 65	50
4. 7	$CaCl_2 + Na_2HPO_4$	3,9	+0,11	11,6	≤ 65	Відсутній
4. 8	Na_2CO_3 (після підкислення)	5	+0,07	12,4	≤ 65	20–30
4. 9	$CaO + Al_2O_3 + H_3PO_4$	4,35	+0,09	11,8	≤ 65	Відсутній
4. 10	Na_2CO_3 (після обробки молочною кислотою)	4,8	+0,11	13,4	≤ 65	20–30

Результати досліджень свідчать про те, що ефект вилучення білкового згустка становить від 5 до 50 %, а в більшості випадків не спостерігається. Паралельно з цим було проведено додаткові дослідження властивостей кисло-основних та окисно-відновних умов середовища для двох зразків молочної сироватки, що використовувалися в основному експерименті. Зокрема було здійснене титрування 10 % розчином NaOH при збереженні фіксованих значень температури, дози реагенту та часу обробки (рис. 1).

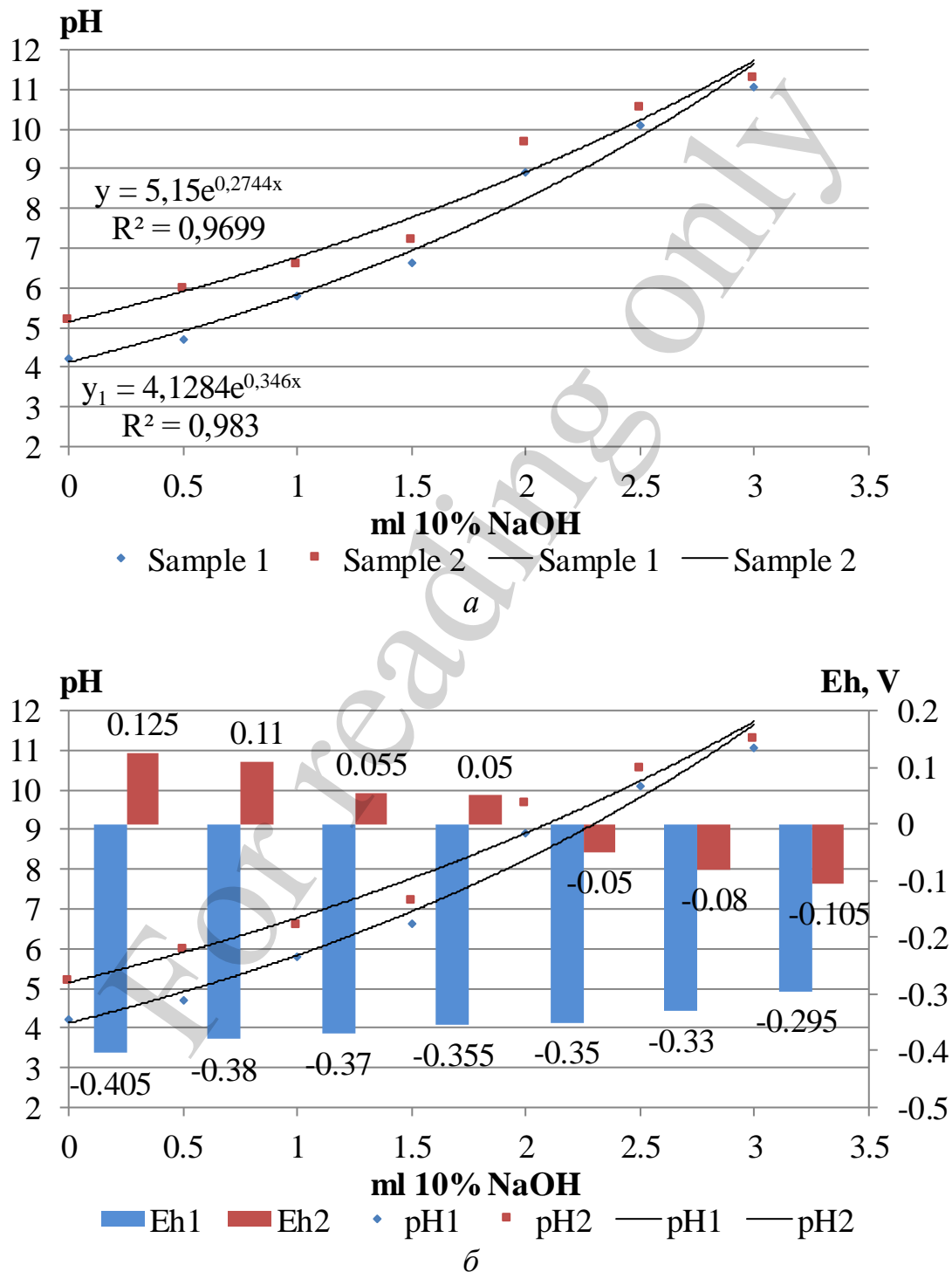


Рис. 1. Дослідження окисно-відновних умов двох різних зразків сироватки: *а* – зміна pH, *б* – зміна pH та Eh

З рис. 1 видно, що при незначних коливаннях рН (1,3–0,2) спостерігаються значні відмінності у значеннях Eh (0,53 В на вході, 0,19 В на виході). Це свідчить про незбалансованість окисно-відновних умов у двох ідентичних за основними параметрами зразках сироватки.

5. 2. Блок циклічного використання

Враховуючи важливість непотрапляння сироватки в стічні води, її біологічну активність, властивості та високий вміст білків, доцільним є дослідження щодо можливих способів підвищення виходу продукції за рахунок її повторного використання. Рециклінг сироватки здійснюється з метою забезпечення оптимальних умов функціонування молочнокислої мікрофлори та регулювання окисно-відновних властивостей середовища в ході технологічного процесу виробництва м'яких сирів.

Було проведено два експерименти з добування молочно-білкового згустка. У першому використовувались закваска та CaCl_2 для сквашування і молочна сироватка для регулювання параметру Eh . У другому використовувались закваска та молочна сироватка для сквашування (табл. 2).

Таблиця 2

Експериментальні дослідження з добування молочно-білкового згустка

№ з/п	Стадія процесу	рН	Eh , В	rH_2
Експеримент № 1				
1	Прийомка молока	6,9	+0,225	21,5
2	Нормалізація молока	6,6	+0,18	19,4
3	Введення молочної сироватки через 3 години сквашування	6,35	–0,13	8,2
4	Утворення згустка через 6 годин	4,8	–0,46	–6,3
Експеримент № 2				
1	Прийомка молока	6,9	+0,225	21,5
2	Нормалізація молока	6,6	+0,18	19,4
3	Сквашування через 3 години	6,3	–0,3	2,3
4	Утворення згустка через 5 годин	4,8	–0,49	–7,3

Експеримент № 1 (рис. 2, 3). Через 3 години сквашування молочна суміш характеризується високою редокс-буферністю, що не відповідає оптимальним умовам функціонування молочнокислої мікрофлори та утворення згустка. Для регулювання Eh в молочну суміш додано молочну сироватку з рН=4,4–4,6, $Eh \leq -0,1$ В, у кількості 1–2 % від об'єму молочної суміші. У результаті утворюється кисло-відновлювальне середовище, що забезпечує оптимальні умови утворення згустка. На 7 % підвищується вихід продукції.

Експеримент № 2 (рис. 2, 3). Одночасно із заквашуванням в молочну сировину введено молочну сироватку з рН=4,4–4,6, $Eh \leq -0,1$ В, в кількості 1–2 % від об'єму молочної суміші. Це дозволить забезпечити оптимальні умови функціонування молочнокислої мікрофлори та утворення згустка, а саме кисло-відновлювальне середовище. В результаті згусток утворюється за меншим значенням рН і за менший проміжок часу. Вихід продукту збільшується на 1,5 %.

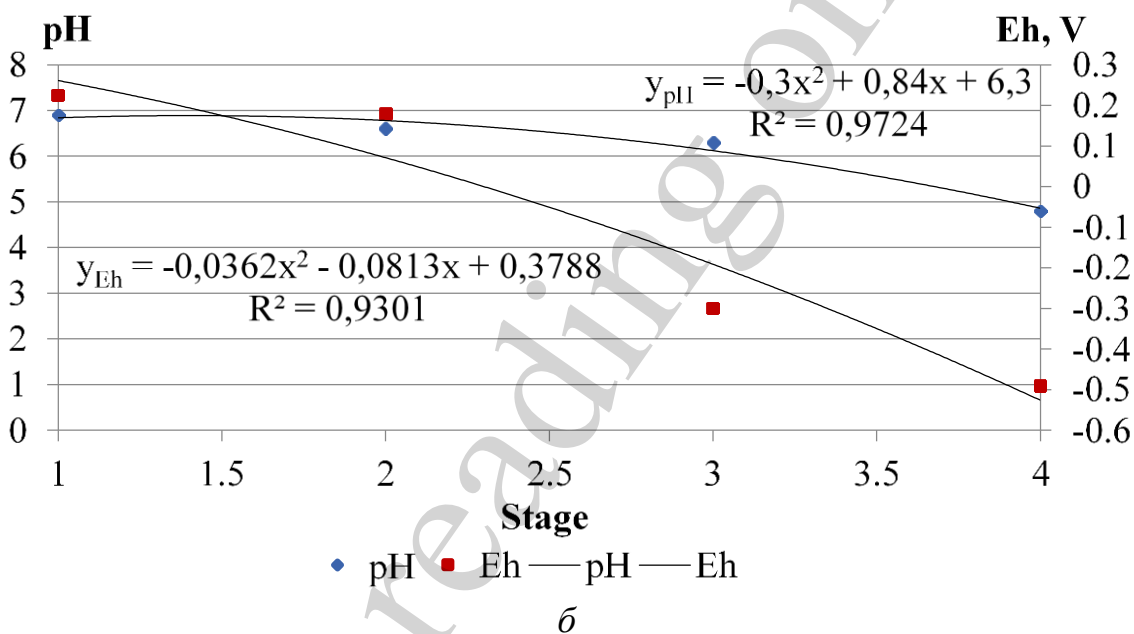
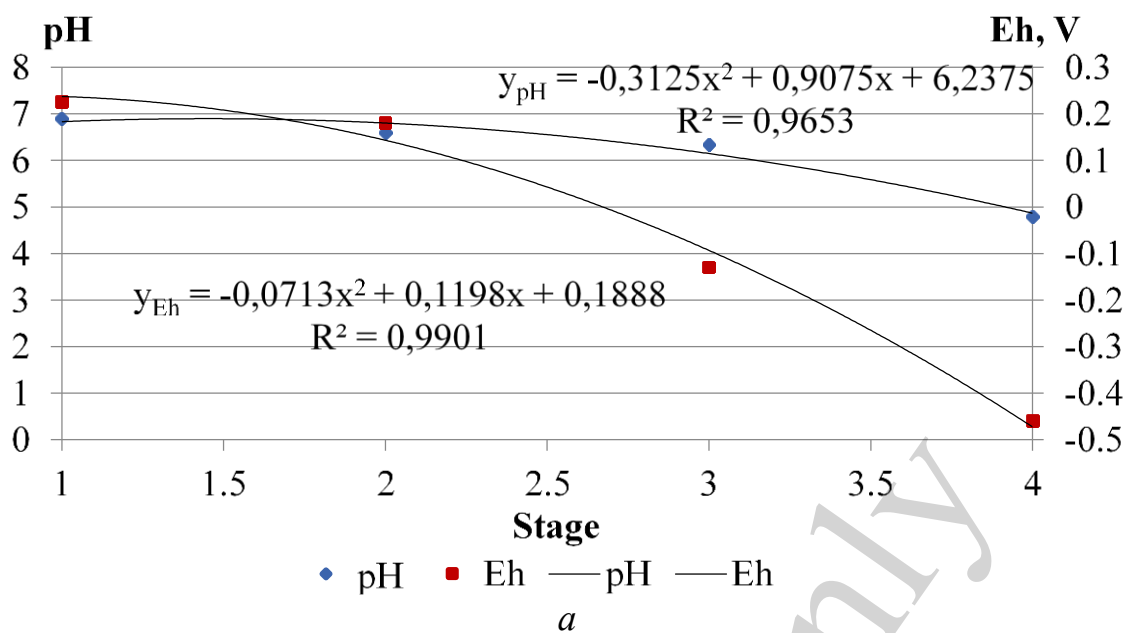


Рис. 2. Зміна pH та Eh в: *a* – експерименті № 1; *б* – експерименті № 2

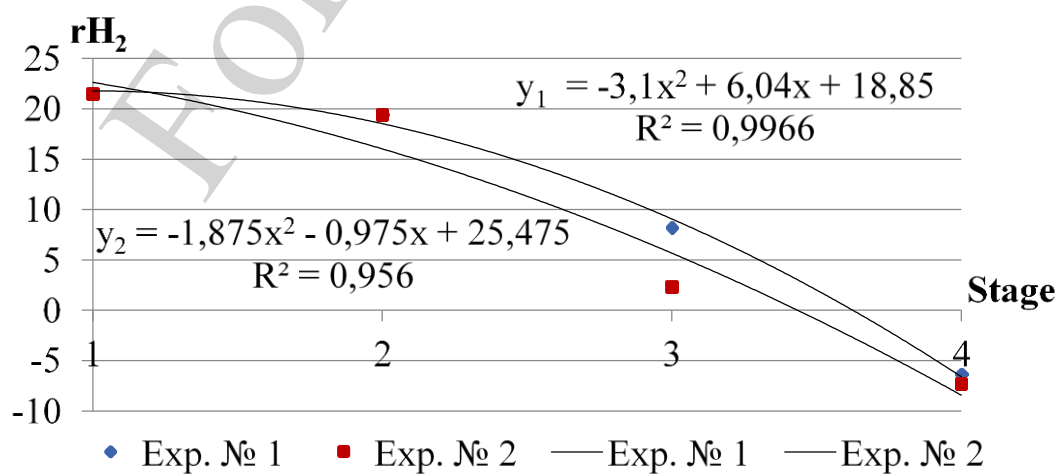


Рис. 3. Зміна rH_2 в ході експериментів № 1 та № 2

На підставі експериментальних даних встановлено, що процес добування молочно-білкового згустка і його завершення здійснюється в умовах кисло-відновлювального середовища, якому відповідає rH_2 в межах від $-5,5$ до -7 (рис. 3).

5. 3. Блок комбінування виробництв

Молочна сироватка має високий потенціал як вторинна сировина для виробництва дитячих молочних продуктів, адже високий вміст білкової фракції α -лактоальбуміну робить її наближеною до білкового складу жіночого молока. Доцільним є проведення досліджень щодо визначення буферної ємності за кислотністю та редокс-буферності коров'ячого та жіночого молока, а також щодо можливості корекції даних параметрів з використанням молочної сироватки.

Для визначення буферної ємності за кислотністю та редокс-буферності було проведено титрування до досягнення $pH=4$ (рівень кислотності шлунка). При дослідженні буферної ємності за кислотністю на титрування коров'ячого молока витрачено 25/100 мл, а жіночого молока – 8/100 мл, тобто в три рази більше. Встановлено, що максимум буферної ємності за кислотністю для коров'ячого молока знаходиться в інтервалі $pH=6,0-5,4$, що зумовлюється буферною дією білків.

При дослідженні редокс-буферності (рис. 4) встановлено, що інтервал $pH=7,0-6,1$ відповідає порогу буферності. Максимум припадає на інтервал $pH=6,0-5,4$, що співпадає з максимум буферної ємності за кислотністю.

Відомо, що при виробництві дитячих молочних сумішей необхідно зменшити буферну ємність коров'ячого молока, адже даний показник має важливе значення у фізіології процесів травлення. З цією метою для зміни кількісного та якісного складу білків і зменшення мінеральних речовин в продукті може бути використана звичайна чи знесолена методами іонного обміну та електродіалізу молочна сироватка (ступінь знесолення 50–90 %).

Молочна суміш «SMA», яка була використана у дослідженнях, містить для корекції білкового складу знесолену електродіалізом молочну сироватку. Проведені в роботі дослідження показали, що ця суміш наближена за величиною буферної ємності за кислотністю до жіночого молока (табл. 3). Титрування здійснювалося до $pH=4$ – оптимального значення дії шлункових протеаз.

Дані з табл. 3 свідчать про те, що молочна суміш має значно менші значення Eh та rH_2 , в порівнянні з жіночим та коров'ячим молоком. Слід зауважити, що ці показники визначають активність ферментів, мікроорганізмів, а також бактеріальну безпеку. Таким чином, виникає необхідність корекції окисно-відновних умов дитячих сумішей з метою їх наближення до жіночого молока. З цією метою в роботі використовували сироватку та знесолювали її обробкою іонами (ступінь знесолення за Ca 20 %). Зразки знесоленої сироватки мають значення rH_2 15,7 та 15,6, які є близькими до значень жіночого молока (15,5), отже, цю сироватку можна використовувати для підвищення Eh та rH_2 дитячих молочних продуктів. Зразок суміші коров'ячого молока та змішаної сироватки з попереднього дослідження (1:1) у співвідношенні 2:1 свідчить про те, що знесолена іонним обміном сироватка також сприяє зменшенню буферної ємності

за кислотністю коров'ячого молока. З метою подальшого зменшення даного параметру рекомендовано забезпечити необхідний ступінь знесолення 50–90 % іонним обміном.

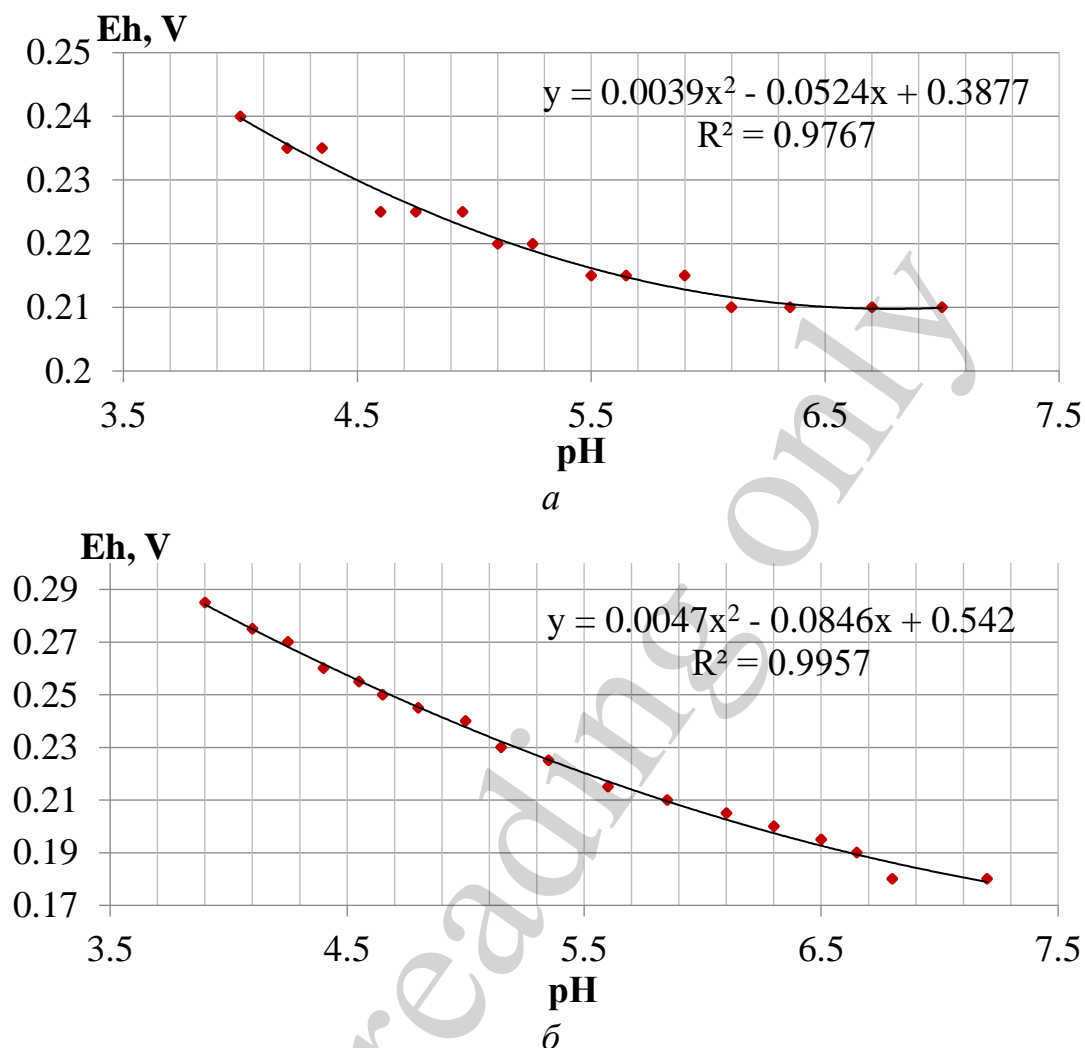


Рис. 4. Редокс-буферність: *а* – коров'ячого молока; *б* – жіночого молока

Таблиця 3

Зниження буферної ємності коров'ячого молока знесоленою сироваткою

Зразок	Буферна ємність за кислотністю, мл/100 мл	pH	Eh, V	rH_2
Жіноче молоко	18	4	+0,217	15,5
Дитяча суміш «SMA»	24	4	+0,105	11,6
Коров'яче молоко	56	4	+0,182	14,3
Молочна сироватка	20	4	+0,167	13,8
Сироватка після катіонування	20	4	+0,223	15,7
Сироватка після аніонування	24	4	+0,219	15,6
Молоко:сироватка (50 кат./50 ан.), 2:1	38	4	+0,230	15,9

6. Обговорення результатів в контексті розробки систем комплексної переробки молочної сировини у сироробній промисловості

Блок утилізації сироватки. Результати досліджень ефекту вилучення сироватко-білкового згустка з різних зразків не відповідають очікуваним згідно літературних джерел значенням і є недостатні (5–50 %). Причину таких результатів дають можливість визначити проведені додаткові дослідження кислотно-основних та окисно-відновних умов середовища для двох зразків молочної сироватки, що використовувалися в основному експерименті. З рис. 1 видно, що вхідні та вихідні значення Eh зразків при незмінних значеннях інших основних параметрів мають абсолютно різні значення, які притаманні протилежним типам середовища – окислювальне та сильно-відновлювальне. Окрім цього, динаміка зміни Eh під час титрування також є протилежною. Це є наслідком кількох факторів, зокрема: зразки сироватки є з-під різних типів молочно-кислих культур, що використовувалися при виробництві сирної продукції з молока; вихідна молочна сировина відрізнялася основними параметрами; технології виробництва молочної сирної продукції були різні. Так як окисно-відновні умови середовища визначають напрям та кінетику перетворень в білкових системах, то відмінності їх властивостей для вхідної сироватки та відсутність регулювання мали визначальний вплив на отриманий недостатній ефект вилучення сироватко-білкового згустка.

Отримані результати досліджень лише свідчать про виявлену проблему, але не дозволяють визначити точні закономірності впливу можливих значень rH_2 середовища сироватки на фактори стійкості білків. Це може трактуватись як недолік дослідження, але водночас ідентифікує напрям подальшої дослідницької діяльності. Необхідно провести експерименти, які дозволять класифікувати типи сироватки з під різних технологій виробництва сирів за умовами середовища, а також визначити способи їх регулювання.

Блок циклічного використання. Отриманий у першому експерименті підвищений вихід продукту в першу чергу пов'язаний зі спільною дією на посилення білкової коагуляції залишків $CaCl_2$ та молочної кислоти в сироватці. Внесення сироватки забезпечило кисло-відновлювальне середовище, тобто оптимальні умови функціонування молочно-кислої мікрофлори.

У другому експерименті не використовували $CaCl_2$ для коагуляції білків, а тільки молочно-кислу культуру, та додавали молочну сироватку, яка містить залишки коагулянту в недостатній кількості для максимального ефекту. Це дозволило частково збільшити вихід продукту внаслідок утворення білкових комплексів казеїнового пилу та сироваткових білків і утворення кисло-відновлювального середовища.

Експериментальні результати вказують на можливість забезпечення оптимальних окисно-відновних умов для функціонування молочно-кислої мікрофлори у виробництві м'яких сирів. Це здійснюється способом регулювання Eh додаванням сироватки в кількості 1–2 % від обсягу молочної суміші з $pH=4,4–4,6$, $Eh \leq -0,1$ В, що містить молочну кислоту і $CaCl_2$. Внесення сироватки на стадії ферментації молочної сировини створить оптимальні умови для утво-

рення білкового згустка досягненням rH_2 в діапазоні від -5 до -7 і збільшить вихід продукції на $1,5-7\%$.

У проведених експериментах використовувалась сироватка із фіксованими значеннями параметрів, що накладає певні обмеження на використання отриманих результатів та є очевидним недоліком дослідження. Необхідно визначити способи регулювання основних параметрів, які б дозволяли забезпечувати необхідні значення для будь-яких типів сироватки, що і є основним напрямом подальшого розвитку досліджень.

Блок комбінування виробництв. Результати досліджень вказують на те, що максимумами буферної ємності за кислотністю та редокс-буферності співпадають та відповідають діапазону рН $6,0-5,4$. Це дозволяє стверджувати, що ці дві величини мають стійкий взаємозв'язок та обумовлюються спільними факторами, зокрема буферною дією білкових систем. Це вказує на необхідність проведення корекції білкового складу коров'ячого молока при виробництві дитячих молочних продуктів, що можна здійснювати з використанням сироватки, білковий склад якої є близьким до жіночого молока.

Більше того, результати досліджень вказують на важливість попереднього знесолення сироватки. Це пояснюється тим, що переважаючі солі у сироватці цитрати та фосфати є стабілізаторами білкових систем та обумовлюють їх стійкість до денатурації, а як наслідок високий рівень буферної дії.

Таким чином, корекція білкового складу коров'ячого молока з використанням знесоленої іонним обміном сироватки дозволяє наблизити дитячі молочні продукти за властивостями до жіночого молока, забезпечуючи регулювання окисно-відновних умов до досягнення $rH_2=15,5-15,9$.

Ступінь знесолення молочної сироватки в проведених експериментах дещо відрізняється від ступеню знесолення, якому піддається сироватка при виробництві дитячих сумішей за відомими технологіями. Така невідповідність свідчить про недоліки досліджень та можливі обмеження при використанні отриманих результатів. Виявлена потреба в проведенні подальших досліджень щодо впливу використання різних типів іонообмінних смол та забезпечення різних ступенів знесолення сироватки на регулювання буферної ємності сировини.

В цілому проведені дослідження показали можливості реалізації основних концепцій синтезу виробничих систем і можуть стати основою для подальшої розробки систем комплексної переробки молочної сировини в сироробній промисловості.

7. Висновки

1. Результати експериментальних досліджень у блоці утилізації сироватки свідчать про недостатній ефект вилучення білкового згустка з сироватки ($5-50\%$) поєднанням теплових та хімічних процесів. Встановлено, що основним фактором впливу є окисно-відновні умови середовища, які визначають напрямок та кінетику перетворень в білковій системі та визначаються за показником Eh у тісному зв'язку з рН та rH_2 .

2. Результати експериментальних досліджень у блоці циклічного використання вказують на можливість забезпечення оптимальних окисно-відновних

умов функціонування молочнокислої мікрофлори у виробництві м'яких сирів. Це здійснюється регулюванням показника Eh завдяки внесенню молочної сироватки з $pH=4,4-4,6$ одиниць, $Eh \leq -0,1$ В у кількості 1–2 % від об'єму молочної суміші. Сироватка вноситься на стадії заквашування молочної сировини, що створює оптимальні умови утворення згустка до досягнення rH_2 в межах від -5 до -7 та підвищує вихід продукту на 1,5–7 %.

3. Результати експериментальних досліджень у блоці комбінування виробництв свідчать про те, що буферна ємність коров'ячого молока майже втричі більша за буферну ємність жіночого молока. Встановлено, що використання знесоленої іонним обміном сироватки забезпечує зниження буферної ємності за кислотністю та регулювання окисно-відновних умов коров'ячого молока до досягнення $rH_2=15,5-15,9$. Отримані результати вказують на високий потенціал використання молочної сироватки як вторинної сировини у виробництві дитячих молочних продуктів для корекції білкового складу та їх наближення за властивостями до жіночого молока. В цілому проведені дослідження показали можливість реалізації основних концепцій синтезу виробничих систем і можуть стати основою для подальшої розробки систем комплексної переробки молочної сировини в сироробній промисловості.

Література

1. Яворський, В. Т. (2005). Загальна хімічна технологія. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 552.
2. Трофімова, Г. В., Павлюк, Н. Р., Гачак, Ю. Р., Варивода, Ю. Ю. (2012). Пат. № 75052 UA. Спосіб виробництва кисломолочного сиру «домашній овочевий». № u201203168; заявл. 19.03.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22.
3. Галух, Б. І., Дроник, Г. В. (2010). Пат. № 53999 UA. Спосіб виробництва розсолного сиру «бринза прикарпатська». № u201004572; заявл. 19.04.2010; опубл. 25.10.2010, Бюл. № 20.
4. Гачак, Ю. Б., Борис, Т. В., Садикова, Є. В. (2012). Пат. № 68292 UA. Спосіб виробництва кисломолочного сиру «домашній духмянний». № u201109250; заявл. 25.07.2011; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.
5. Сливка, І. М., Цісарик, О. Й. (2017). Пат. № 120058 UA. Спосіб виробництва сиру бринза із бактеріальним препаратом «Геробактерин». № u201703078; заявл. 31.03.2017; опубл. 25.10.2017, Бюл. № 20.
6. Козлов, В. Н., Затирака, А. Ф. (1988). Технология молочно-белковых продуктов. Київ: «Урожай», 55.
7. Яцков, М. В., Корчик, Н. М., Беседюк, В. Ю. (2017). Пат. № 123060 UA. Спосіб добування білкового концентрату з молочної сировини. № u201707900; заявл. 28.07.2017; опубл. 12.02.2018, Бюл. № 3.
8. Корчик, Н. М., Алексеев, Н. Г. (1983). Метод регулирования буферной емкости молочных детских продуктов питания. Улучшая эффективность и качество детского питания, 3.
9. Евдокимов, И. А., Золоторева, М. С., Абакумова, Е. А. (2011). Пат. № 2461210 RU, С1. Способ получения белкового концентрата из сыворотки. № 2011110284/10; заявл. 18.03.2011; опубл. 20.09.2012, Бюл. № 26.

10. Рудавська, Г. Б., Ромоданова, В. О. (2014). Окиснювально-відновний потенціал як показник бактеріальної безпечності молочних продуктів. *Товари і ринки*, 2 (18), 173–180.
11. Кононцев, С. В., Саблій, Л. А., Гроховська, Ю. Р. (2011). Екологічна біотехнологія очищення стічних вод та культивування кормових організмів. Рівне: НУВГП, 57.
12. Українець, А. І., Мирончук, В. Г., Кучерук, Д. Д., Грушевська, І. О., Змієвський, Ю. Г. (2007). Пат. № 30555 UA. Спосіб виробництва концентрату лактози. № u200713855; заявл. 10.12.2007; опубл. 25.02.2008, Бюл. № 4.
13. Щелканова, И. А., Лодыгин, А. Д., Рябцева, С. А., Храмцов, А. Г., Бугаева, А. А. (2013). Пат. № 2534354 RU. Способ производства концентрата лактулозы. № 2013122523/10; заявл. 15.05.2013; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33.
14. Грек, О. В., Красуля, О. О. (2011). Пат. № 63876 UA. Спосіб виробництва білкового напою на основі молочної сироватки. № u201103098; заявл. 16.03.2011; опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20.
15. Храмцов, А. Г., Нестеренко, П. Г. (2004). Технология продуктов из молочной сыворотки. Москва: ДеЛи принт, 587.
16. Ganju, S., Gogate, P. R. (2017). A review on approaches for efficient recovery of whey proteins from dairy industry effluents. *Journal of Food Engineering*, 215, 84–96. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.07.021>
17. Аснвин, М. А. (2017). Зарубежный опыт повышения эффективности использования молочной сыворотки. Формирование организационно-экономических условий эффективного функционирования АПК: сб. науч. ст. 9-й Междунар. науч.-практ. конф. Минск, 85–89.
18. Parashar, A., Jin, Y., Mason, B., Chae, M., Bressler, D. C. (2016). Incorporation of whey permeate, a dairy effluent, in ethanol fermentation to provide a zero waste solution for the dairy industry. *Journal of Dairy Science*, 99 (3), 1859–1867. doi: <https://doi.org/10.3168/jds.2015-10059>
19. Commission staff working document. SANTE/12354/2015-rev. 1. URL: <https://www.hortiadvice.dk/upl/website/basisstoffor/WheyRRMay2016.pdf>
20. The European Union summary report on trends and sources of zoonoses, zoonotic agents and food-borne outbreaks in 2013 (2015). *EFSA Journal*, 13 (1), 3991. doi: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3991>
21. Analysis of the baseline survey on the prevalence of *Listeria monocytogenes* in certain ready-to-eat foods in the EU, 2010-2011 Part A: *Listeria monocytogenes* prevalence estimates (2013). *EFSA Journal*, 11 (6), 3241. doi: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3241>
22. Саблій, Л. А. (2013). Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод. Рівне: НУВГП, 17–22. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/1703/1/731661%20zah.pdf>
23. Yatskov, M., Korchyk, N., Prorok, O. (2019). Developing a technology for processing cuprum containing wastes from galvanic production aimed at their further use. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (10 (102)), 32–41. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.186620>

24. Храмцов, А. Г. (1990). Молочная сыворотка. Москва: Агропромиздат, 239.

25. Clark, W. M., Cohen, B. (1923). Studies on Oxidation-Reduction. II. An Analysis of the Theoretical Relations between Reduction Potentials and pH. Public Health Reports (1896-1970), 38 (13), 666. doi: <https://doi.org/10.2307/4576704>

Not a reprint